

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-249302

(43)公開日 平成11年(1999)9月17日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 03 F 7/027  
C 08 F 2/44  
2/48  
H 01 B 3/30  
H 01 J 9/20

識別記号

5 1 5

F I

G 03 F 7/027  
C 08 F 2/44  
2/48  
H 01 B 3/30  
H 01 J 9/20

5 1 5

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 FD (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平10-63902

(71)出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(22)出願日 平成10年(1998)3月2日

(72)発明者 柿沼 正久

埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地 太  
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 小島 秀明

埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地 太  
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 柳田 伸行

埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地 太  
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74)代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54)【発明の名称】 感光性組成物及びそれを用いて得られる焼成物パターン

(57)【要約】

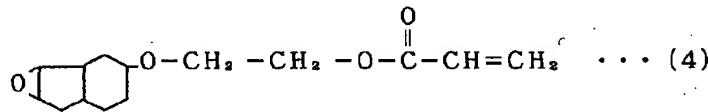
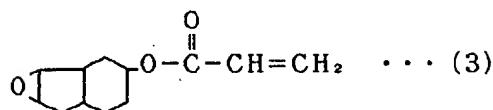
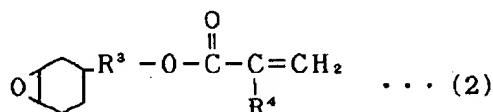
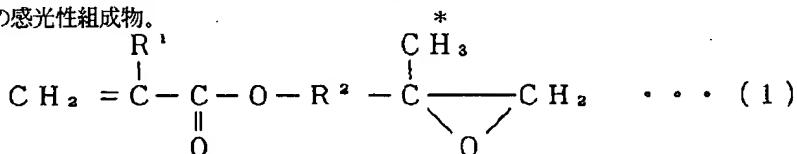
【課題】 焼成後のパターンのよれや線幅収縮等の問題もなく、フォトリソグラフィー技術により容易に高精細の導電パターン、ガラス質誘電体パターン、蛍光体パターンなどの焼成物パターンを形成できるアルカリ現像型の感光性組成物及びそれにより得られる焼成物パターンを提供する。

【解決手段】 組成物は、(A)不飽和二重結合とカルボキシル基を有する化合物(a)と不飽和二重結合を有する化合物(b)の共重合体に、不飽和二重結合とグリシジル基を有する化合物(c)を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性ポリマー、(B)希釀剤、(C)光重合開始剤、(D)無機粉体、及び(E)安定剤を含有する。この感光性組成物を基板上に塗布した後、所定のパターン通りに露光し、アルカリ水溶液により現像した後、焼成することにより、高精細の焼成物パターンを形成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 不飽和二重結合とカルボキシル基を有する化合物(a)と不飽和二重結合を有する化合物(b)の共重合体に、不飽和二重結合とグリシジル基を有する化合物(c)を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性ポリマー、(B) 希釈剤、(C) 光重合開始剤、(D) 無機粉体、及び(E) 安定剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】 前記カルボキシル基含有感光性ポリマー(A)を5~30重量%含有することを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物。



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、R<sup>2</sup>は炭素数1~12の脂肪族炭化水素を表わし、R<sup>3</sup>は  
-CH<sub>2</sub>-又は-CH<sub>2</sub>-O-+C-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-+を表わす。)

【請求項5】 前記無機粉体(D)が、金属微粒子及び/又はガラス粉末及び/又は黒色顔料であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の感光性組成物。

【請求項6】 前記安定剤(E)が、無機酸、有機酸、無機リン酸及び有機リン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の感光性組成物。

【請求項7】 フィルム状に成形されている請求項1乃至5

\*【請求項3】 前記カルボキシル基含有感光性ポリマー(A)は、重量平均分子量が500~50,000であり、不飽和基を重量平均分子量400~4,000当り1個の割合で含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性組成物。

【請求項4】 前記不飽和二重結合とグリシジル基を有する化合物(c)が、下記式(1)~(4)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の感光性組成物。

10 【化1】

10 【化1】

※至6のいずれか一項に記載の感光性組成物。

【請求項8】 基板上に密着した前記請求項1乃至7のいずれか一項に記載の感光性組成物の皮膜をパターニングした後、焼成して得られる焼成物パターン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラズマディスプレイベイパネルの前面基板や背面基板に形成される導体回路パターンや隔壁パターン、さらには誘電体パターン、螢

光体パターン、ブラックマトリックスの形成に特に有利に適用でき、また蛍光表示管及び電子部品用の導電体、抵抗体、誘電体の形成にも適用できるアルカリ水溶液により現像可能な感光性組成物、及びそれを用いて得られる導体パターンやガラス質誘電体パターン、蛍光体パターンなどの焼成物パターンに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プラズマディスプレイパネル、蛍光表示管、電子部品などにおける導体パターンや誘電体パターンの形成には、一般に極めて多量の金属粉又はガラス粉末を含有する導電性ペースト又はガラスペーストを用いてスクリーン印刷法によってパターン形成が行われていた。しかし、近年、電子部品等においてはパターンの高精細化が要求されてきている。従来のスクリーン印刷法によるパターン形成では、熟練を要し、また印刷時における掠れや滲み、スクリーンの伸縮に起因する位置合わせや精度等の問題があり、高精細パターンへの対応が困難になってきている。

【0003】これに対し、無機粉体と共に、熱によって解重合し易い共重合系ポリマーを含有する感光性ペーストが高精細対応として用いられるようになってきたが、ベース樹脂に光反応性基が付加されていないものが多く、露光の際の光硬化深度が不充分で、現像後に解像性不良が起こるという問題がある。光硬化深度を向上させ、高精細パターンを形成しようとする場合、反応性希釈剤（光硬化性モノマー）を多く添加する必要があり、そのため、露光の際に反応性希釈剤の不飽和基が未反応のまま残存する割合が多くなり、反応性希釈剤の未反応物が焼成時にゲル化して焼成残渣が発生したり、ゲル化による収縮でパターンのよれや線幅収縮等の問題を招き、ひどい場合には断線を発生することもある。

【0004】一方、セラミックス回路基板上に導体パターンを形成するための感光性導電性ペーストとしては、導電性粉末、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、例えばメタアクリル酸とメチルメタアクリレートとスチレンの共重合体にグリシジルアクリレートを付加反応させたポリマー、光反応性化合物及び光重合開始剤を含有するペースト組成物が、例えば特開平5-67405号や特開平5-271576号に開示されている。このような感光性導電性ペーストは、基板上に塗布した後、露光・現像により導体回路パターンを形成できるが、600～1,000°Cで焼成することが教示されており、プラズマディスプレイパネル作製時の焼成温度である600°C以下（プラズマ

ディスプレイパネルの基板には一般にソーダガラスが用いられているため、焼成は600°C以下の温度で行う必要がある。）では焼成残渣が生じ、形成される電極回路の導電性の劣化を生ずるなどの影響があるため、プラズマディスプレイパネル用には不向きである。比較的に低い温度での焼成を可能にするためにこのような組成物に低融点ガラスフリットを同時に配合しようとした場合、共重合樹脂成分のメタアクリル酸に起因する強い酸性度により、得られる組成物の保存安定性が悪く、ゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪く、またアルカリ水溶液による現像性も安定しないという問題を生ずる。

## 【0005】

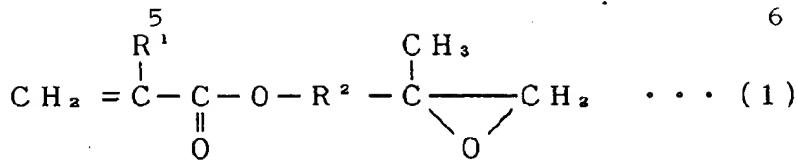
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その基本的な目的は、光硬化性に優れ、極めて多量に無機微粉体を含有しても優れた光硬化深度を示し、また保存安定性、アルカリ水溶液による現像性、基板に対する密着性、焼成性などに優れた感光性組成物を提供することにある。本発明のより具体的な目的は、フォトリソグラフィー技術により作業性、生産性良く高精細な導体回路パターンやガラス質誘電体パターン、蛍光体パターンを形成でき、しかも画像に悪影響を及ぼす焼成残渣を生ずることなく600°C以下の焼成工程を行うことができるアルカリ水溶液により現像可能な感光性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、このような感光性組成物から選択的露光、現像、及び焼成の一連の工程により生産性良く製造した高精細な焼成物パターン及びその製造技術を提供することにある。

## 【0006】

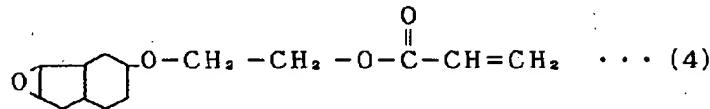
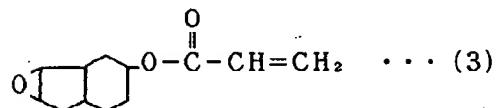
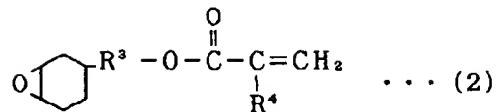
30 【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の第一の側面によれば、（A）不飽和二重結合とカルボキシル基を有する化合物（a）と不飽和二重結合を有する化合物（b）の共重合体に、不飽和二重結合とグリシジル基を有する化合物（c）を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性ポリマー、（B）希釈剤、（C）光重合開始剤、（D）無機粉体、及び（E）安定剤を含有することを特徴とする感光性組成物が提供される。

【0007】好適な態様においては、上記不飽和二重結合とグリシジル基を有する化合物（c）として、下記式（1）～（4）で表わされる化合物の少なくとも1種が用いられる。

## 【化2】



6



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、  
 $\text{R}^2$  は炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素を表わし、 $\text{R}^3$  は  
 $-\text{CH}_2-$  又は  $-\text{CH}_2-\text{O} + \overset{\text{O}}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_5 +$  を表わす。)

前記不飽和二重結合とカルボキシル基を有する化合物 (a) と不飽和二重結合を有する化合物 (b) の共重合体に、上記不飽和二重結合を有し、メチル基を有するグリシジル基 (式 (1) で表わされる化合物) 又は脂環式構造を有するグリシジル基 (式 (2)、(3)、(4) で表わされる化合物) を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性ポリマー (A) は、焼成時に解重合を起こし易く、焼成残渣の少ない焼成物パターンの形成が容易となる。

【0008】本発明の感光性組成物は、ペースト状形態であってもよく、また予めフィルム状に成膜したドライフィルムの形態であってもよい。ペースト状形態の場合、前記無機粉体 (D) として主として金属微粒子を用いれば感光性導電性ペースト組成物となり、ガラス粉末のみを用いれば感光性ガラスペースト組成物となる。また、ブラックマトリックス用ペースト組成物の場合、さらに黒色顔料を含有する。上記無機粉体としては、10 ミクロン以下の粒径の粉末が好適に使用できる。感光性導電性ペーストの場合の金属微粒子としては、金、銀、銅、パラジウム、白金、アルミ、ニッケル等を用いることができる。一方、感光性ガラスペーストの場合には、\*

30 \*軟化点が300 ~ 600°Cの低融点ガラスを好適に使用できる。黒色顔料としては、Fe、Co、Cu、Cr、Mn、Alの1種又は2種類以上を主成分として含む金属酸化物からなる黒色顔料を好適に用いることができる。

【0009】さらに本発明の他の側面によれば、前記のような感光性組成物から形成された焼成物パターンが提供される。例えば、前記感光性組成物がペースト状形態の場合、基板上にペースト状感光性組成物を塗布し、乾燥して成膜し、一方、ドライフィルム形態の場合には基板上にラミネートし、その後、選択的露光、現像によりバーニングした後、焼成することにより、高精細な焼成物パターンが得られる。このようにして形成される焼成物パターンは、前記無機粉体 (D) として金属微粒子を用いた場合には導体パターンとなり、ガラス粉末を用いた場合にはガラス質誘電体パターンとなる。また、無機粉体として蛍光体粉末を用いることにより、蛍光体パターンを形成することもできる。

【0010】

【発明の実施の形態】前記したように、従来の感光性ペースト組成物を用いて焼成物パターンを形成した場合、

露光の際の光硬化深度が不充分で、現像後に解像性不良が生じたり、また焼成時にパターンのよれや線幅収縮等の問題も発生する。本発明者らは、このような現象について鋭意研究の結果、導体パターンや誘電体パターンなどの形成に用いられる感光性ペースト組成物は、粒径の極めて小さい金属微粒子等の無機粉体を極めて多量に含有しているため、露光の際に光の透過性が悪く、そのため光硬化不充分となり、また光硬化むらも生じ易くなることが大きな要因であることを見出した。このような現象は、皮膜厚さが厚くなる程、また皮膜の深部になる程顕著になる。

【0011】そこで、本発明の感光性組成物においては、無機粉体のバインダー樹脂自体に $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和結合を有する基をペンドントとして付加させた特定の感光性樹脂を用いることを第一の特徴としている。すなわち、本発明で用いるカルボキシル基含有感光性ポリマー(A)は、不飽和二重結合とカルボキシル基を有する化合物(a)と不飽和二重結合を有する化合物(b)の共重合体のカルボキシル基の一部に、充分な光硬化深度が得られる程度にまで光硬化性を向上させる割合で、不飽和二重結合とグリシジル基を有する化合物(c)のグリシジル基を反応させ、該化合物(c)の不飽和二重結合を側鎖に導入したことを特徴としている。また、上記共重合体の一方のモノマー成分である化合物(a)の有するカルボキシル基の一部は未反応のまま残存するため、得られるカルボキシル基含有感光性ポリマー(A)は、アルカリ水溶液に対して可溶性である。そのため、本発明の感光性組成物から形成した皮膜は、選択的露光後にアルカリ水溶液により安定した現像が可能となる。

【0012】本発明の感光性組成物においては、ガラスペーストを組成する場合には前記無機粉体(D)として低融点ガラス粉末が用いられるが、導電性ペーストを組成する場合の金属粉など、他の無機粉体を用いる場合にも少量の低融点ガラス粉末を配合することが好ましく、それによって600°C以下の温度での焼成が可能になり、また焼成物パターンの基板への密着性が向上する。但し、このような金属粉やガラス粉末を配合した組成物においては保存安定性が低下し易く、またゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪くなり易いという問題がある。そこで、本発明の感光性組成物においては、カルボキシル基含有感光性ポリマー(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、無機粉体(D)と共に安定剤(E)を配合することを第二の特徴としている。その結果、本発明の感光性組成物は、保存安定性の悪さや、ゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪いといった問題もなく、フォトリソグラフィー技術により容易に大面積の基板に高精細のパターンを形成でき、しかも600°C以下の焼成工程でも充分に使用でき、歩留まりの大幅な向上を実現できる。

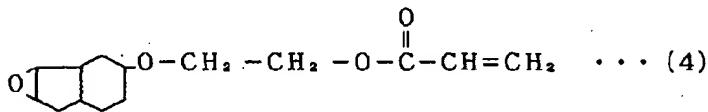
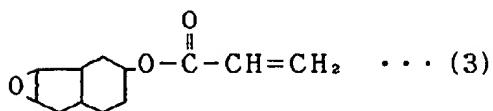
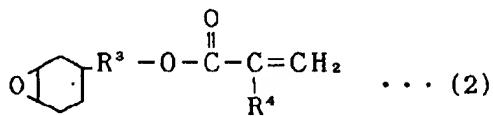
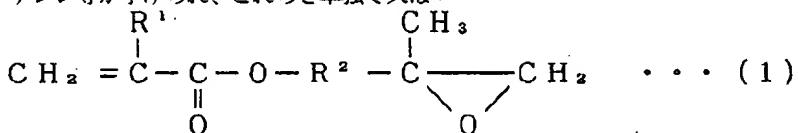
【0013】以下、本発明の感光性組成物の各成分について詳細に説明する。本発明で用いるカルボキシル基含有感光性ポリマー(A)は、分子中に不飽和二重結合とカルボキシル基を有する化合物、即ち不飽和カルボン酸(a)と不飽和二重結合を有する化合物(b)の共重合体のカルボキシル基の一部に、不飽和二重結合とグリシジル基を有する化合物(c)のグリシジル基を反応させて得られる樹脂である。このようなカルボキシル基含有感光性ポリマー(A)は、組成物全量の5~30重量%の割合で配合することが好ましい。該感光性ポリマーの配合量が上記範囲よりも少な過ぎる場合、形成する皮膜中の上記感光性ポリマーの分布が不均一になり易く、充分な光硬化性及び光硬化深度が得られ難く、選択的露光、現像によるバーニングが困難となる。一方、上記範囲よりも多過ぎると、焼成時のパターンのよれや線幅収縮を生じ易くなるので好ましくない。

【0014】上記カルボキシル基含有感光性ポリマー(A)としては、重量平均分子量500~50,000、及び酸価20~150mgKOH/g、好ましくは40~120mgKOH/gを有するものを好適に用いることができる。カルボキシル基含有感光性ポリマー(A)の分子量が500より低い場合、現像時の皮膜の密着性に悪影響を与え、一方、50,000よりも高い場合、現像不良を生じ易くなるので好ましくない。また、酸価が20mgKOH/gより低い場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不充分で現像不良を生じ易くなり、一方、150mgKOH/gより高い場合、現像時に皮膜の密着性の劣化や光硬化部(露光部)の溶解が生じ易くなるので好ましくない。

【0015】前記不飽和カルボン酸(a)の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、又はこれらの酸無水物、さらには、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類などの水酸基を有する不飽和化合物との反応生成物等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。なお、本明細書中で(メタ)アクリレートとは、アクリレートとメタアクリレートを総称する用語である。

【0016】前記不飽和二重結合を有する化合物(b)の具体例としては、スチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン；置換基としてメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、カプリル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソボルニル、メトキシエチル、ブロキシエチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル等を有す

る(メタ)アクリレート;ポリエチレングリコールのモノ(メタ)アクリレート又はポリプロピレングリコールのモノ(メタ)アクリレート;酢酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル;アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブキシメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、もしくはイソブチレン等が挙げられ、これらを単独で又は\*



(式中、 $R^1$  及び  $R^4$  はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、

$R^2$  は炭素数1~12の脂肪族炭化水素を表わし、 $R^3$  は

$-\text{C H}_2 -$  又は  $-\text{C H}_2 - \text{O} + \text{C} - (\text{C H}_2)_5 -$  を表わす。)

【0018】前記不飽和カルボン酸(a)と不飽和二重結合を有する化合物(b)との共重合反応は、例えばアゾビスイソブチロニトリル、有機過酸化物等のラジカル重合触媒の存在下で容易に進行し、常法に従って、例えば約40~130°Cでの溶液重合法等によって行うことができ、ランダム共重合体が生成する。また、得られた共重合体の側鎖のカルボキシル基への前記不飽和二重結合とグリシジル基を有する化合物(c)の付加反応は、反応を促進させるために触媒、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブ

40※ロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオナード、トリフェニルfosfin、トリフェニルスチビン、オクタノン酸クロム、オクタノン酸ジルコニウム等を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1~10重量%である。また、反応中の重合を防止するために、重合禁止剤、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等を使用するのが好ましく、その使用量は反応原料混合物に対して好ましくは0.01~1重量%である。上記付加反応の反応温度は好ましくは60~100°Cであ

る。

【0019】前記不飽和カルボン酸(a)と不飽和化合物(b)の共重合体のカルボキシル基に付加反応させる上記化合物(c)の割合は、生成するポリマーの重量平均分子量400~4,000当り不飽和基(上記化合物(c)の不飽和基)が1個となる割合が好ましい。導入する不飽和基量が上記割合より多くなると、選択的露光による画像形成時にハレーション等の現象が発生し、シャープなパターン形成が困難になるとと共に、光硬化皮膜の焼成性が低下し、焼成残渣の発生が起こり易くなる。さらに、不飽和基が多いことにより、露光の際のラジカル重合時の硬化収縮やラジカル重合後に塗膜が堅くなりすぎることにより脆くなり、基板との密着不良が発生し易くなる。一方、不飽和基量が上記割合より少なすぎると、パターン形成時の露光量がより多く必要になったり、現像、水洗の工程においてパターンのかけが生じたりして、シャープなパターン形成が困難になり易い。

【0020】本発明の感光性組成物に配合する希釈剤(B)としては、有機溶剤及び/又は不飽和基含有の反応性希釈剤を用いることができる。有機溶剤の代表的な例としては、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンや、エクソン化学(株)製ソルベッソ#100、ソルベッソ#150、ソルベッソ#200、エクソンアロマティックナフサNo.2、シェル(株)製LAWS、H AWS、VLAWS、シェルゾールD40、D70、D100、70、71、72、A、AB、R、DOSB、DOSB-8等の芳香族系溶剤；エクソン化学(株)製エクソンナフサNo.5、No.6、No.7、エクソンオーダーレスソルベント、エクソンラバーソルベント等の脂肪族系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、カルピトール、ブチルカルピトール等のアルコール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、カルピトールアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル系溶剤を挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0021】不飽和基含有の反応性希釈剤の代表的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート類；N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類；ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチ

ルイソシアヌレート等の多価アルコール又はこれらのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物の多価(メタ)アクリレート類；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのポリエトキシジ(メタ)アクリレート等のフェノール類のエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート類；及びメラミン(メタ)アクリレート等を挙げることができる。さらに、水酸基含有(メタ)アクリレートと多価カルボン酸化合物の無水物との反応物が挙げられるが、水酸基を持つ化合物が組成物の安定性に良い影響を与えるため好ましい。これらの不飽和基含有の反応性希釈剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができ、希釈剤として作用するだけでなく、組成物の光硬化性の促進及び現像性向上にも寄与する。

【0022】上記有機溶剤と不飽和基含有の反応性希釈剤は単独で又は2種以上の混合物として用いられる。これらの希釈剤(B)の配合割合は、組成物の塗布方法に応じて適宜の量で配合することができるが、一般には前記カルボキシル基含有感光性ポリマー(A)100重量部当り1~200重量部、好ましくは20~100重量部が適当である。

【0023】前記光重合開始剤(C)の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイシンエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ヒドロキシアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；又はキサントン類；(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-ペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosfinオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルfosfin等のfosfin

13

オキサイド類；各種パーオキサイド類などが挙げられ、これら公知慣用の光重合開始剤を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。これらの光重合開始剤(C)の配合割合は、カルボキシル基含有感光性ポリマー(A)100重量部当り1~20重量部が好ましい。

【0024】また、上記のような光重合開始剤(C)は、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせて用いることができる。さらに、より深い光硬化深度を要求される場合、必要に応じて、可視領域でラジカル重合を開始するチバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製CG I 784等のチタノセン系光重合開始剤、ロイコ染料等を硬化助剤として組み合わせて用いることができる。

【0025】本発明の感光性組成物を導電性ペーストとして処方する場合に用いる無機粉体(D)の具体例としては、金属微粒子(D-1)又は金属微粒子とガラス微粒子(D-2)の混合物が挙げられる。金属微粒子(D-1)としては金、銀、銅、パラジウム、白金、アルミニ、ニッケル等やこれらの合金を用いることができる。上記金属粉は、単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができ、平均粒径としては解像度の点から10ミクロン以下の粒径が好適である。また、これらの金属粉は、球状、ブロック状、フレーク状、デンドライト状の物を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0026】金属粉の配合量は、前記カルボキシル基含有感光性ポリマー(A)100重量部当り25~1,000重量部となる割合が適当である。金属粉の配合量が25重量部未満の場合、導体回路の線幅収縮や断線を生じ易くなり、一方、1,000重量部を超えて多量に配合すると、光の透過を損ない、組成物の充分な光硬化性が得られ難くなる。さらに焼成後の皮膜の強度、基板への密着性向上のために、後述するようなガラス粉末(D-2)を金属粉100重量部に対し1~30重量部の範囲で添加することができる。

【0027】本発明の感光性組成物をガラスペーストとして処方する場合に用いるガラス粉末(D-2)としては、軟化点が300~600°Cの低融点ガラスが用いられ、酸化鉛、酸化ビスマス、又は酸化亜鉛を主成分とする10ミクロン以下の平均粒径のものが好適に使用できる。ガラス粉末の配合量も、前記カルボキシル基含有感光性ポリマー(A)、希釈剤(B)及び光重合開始剤(C)の合計量を100重量部としたときに50~2,000重量部となる割合が適当である。

【0028】酸化鉛を主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、PbOが4.8~

14

8.2%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.5~2.2%、SiO<sub>2</sub>が3~3.2%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~1.2%、BaOが0~1.0%、ZnOが0~1.5%、TiO<sub>2</sub>が0~2.5%、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~2.5%の組成を有し、軟化点が420~590°Cである非結晶性フリットが挙げられる。

【0029】酸化ビスマスを主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が3.5~8.8%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5~30%、SiO<sub>2</sub>が0~20%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~5%、BaOが1~25%、ZnOが1~20%の組成を有し、軟化点が420~590°Cである非結晶性フリットが挙げられる。

【0030】酸化亜鉛を主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、ZnOが25~60%、K<sub>2</sub>Oが2~15%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が2.5~4.5%、SiO<sub>2</sub>が1~7%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~10%、BaOが0~20%、MgOが0~10%の組成を有し、軟化点が420~590°Cである非結晶性フリットが挙げられる。

【0031】ペーストの色調を黒にする場合、Fe、Co、Cu、Cr、Mn、Alの1種又は2種類以上を主成分として含む金属酸化物からなる黒色顔料を添加することができる。

【0032】本発明の感光性組成物を蛍光体ペーストに処方する場合に用いる無機粉体(D-3)としては、用途に応じて種々の蛍光体粉末を用いることができ、例えば酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、アルミナ、酸化セリウム等の短周期率表におけるIIa族、IIIa族、及びIIIb族に属する元素の金属酸化物の少なくとも一種に、賦活剤又は共賦活剤としてのSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれた少なくとも一種の希土類元素を混合し、焼結させた一種のセラミックス構造を有する長残光性蛍光物質や、代表的燐光体である亜鉛又はアルカリ土類の硫化物等の蛍光物質を用いることができる。プラズマディスプレイパネルの蛍光層には、一般に、(Y, Gd)BO<sub>3</sub>:Eu (ユーロピウムを発光センタとしたイットリウム、ガドリニウムのホウ酸塩、赤色発光)、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn (マンガンを発光センタとしたケイ酸亜鉛、緑色発光)、BaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn (緑色発光)、BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu (ユーロピウムを発光センタとしたバリウムマグネシウムアルミネート、青色発光)、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu (青色発光)などが用いられている。これら蛍光体粉末の平均粒径は10ミクロン以下、好ましくは5ミクロン以下が望ましく、またその配合割合は前記金属粉の場合と同様である。

【0033】また、本発明で用いる無機粉体は、10ミクロン以下の粒径のものが好適に使用されるため、2次凝集防止、分散性の向上を目的として、無機粉体の性質を損わない範囲で有機酸、無機酸、シランカップリング

50

剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等で予め表面処理したもの用いたり、感光性組成物をペースト化する時点での上記処理剤を添加することが好ましい。無機粉体の処理方法としては、上記のような表面処理剤を有機溶剤や水などに溶解させた後、無機粉体を添加攪拌し、溶媒を留去した後、約50～200°Cで2時間以上加熱処理を施すことが望ましい。

【0034】本発明に係る感光性組成物では、組成物の保存安定性向上のため、金属あるいは酸化物粉末との錯体化あるいは塩形成などの効果のある化合物を、安定剤(E)として添加する。安定剤(E)としては、無機酸、有機酸、リン酸化合物(無機リン酸、有機リン酸)などの酸を好適に用いることができる。このような安定剤は、無機粉体(D)100重量部当り0.1～5重量部添加することが好ましい。

【0035】無機酸としては、硝酸、硫酸、塩酸、ホウ酸等が挙げられる。また、有機酸としては、ギ酸、酢酸、アセト酢酸、クエン酸、イソクエン酸、アニス酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、アゼライン酸、チリック酸、パレリック酸、カプロン酸、イソカプロン酸、エナント酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキニ酸、ベヘン酸、ベヘニン酸、シウ酸、マロン酸、エチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、ピルビン酸、ピペロニル酸、ピロメリット酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、酒石酸、レブリン酸、乳酸、安息香酸、イソアロビル安息香酸、サリチル酸、イソカプロン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、チグリン酸、エチルアクリル酸、エチリデンプロピオン酸、ジメチルアクリル酸、シトロネル酸、ウンデセン酸、ウンデカン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、フェニル酢酸、ケイ皮酸、メチルケイ皮酸、ナフトエ酸、アビエチン酸、アセチレンジカルボン酸、アトロラクチン酸、イタコン酸、クロトン酸、ソルビン酸、バニリン酸、パルミチン酸、ヒドロキシケイ皮酸、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシ酪酸、ビフェニルジカルボン酸、フェニルケイ皮酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオル酸、フェノキシ酢酸、プロピオル酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、ペラトルム酸、ペラルゴン酸、ベンジル酸、エナント酸、エライジン酸、エルカ酸、オキサロコハク酸、オキサロ酢酸、オクタン酸、カブリル酸、没食子酸、マンデル酸、ミリスチン酸、メサコン酸、メチルマロン酸、メリト酸、ラウリノ酸、リシノール酸、リノール酸、リンゴ酸、等が挙げられる。

【0036】無機リン酸としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、オルトリノ酸、二リン酸、トリポリリン酸、ホスホン酸、等が挙げられる。また、有機リン酸と

しては、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸プロピル、リン酸ブチル、リン酸フェニル、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジフェニル、リン酸イソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸nブチル、亜リン酸メチル、亜リン酸エチル、亜リン酸プロピル、亜リン酸ブチル、亜リン酸フェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸イソプロピル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸nブチル-2-エチルヘキシルヒドロキシエチリレンジホスホン酸、アデノシン三リン酸、アデノシンリン酸、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブチルピロホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、ジエチレングリコールアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアシッドホスフェート等が挙げられる。

【0037】その他の酸として、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、エタンスルホン酸、ナフトールスルホン酸、タウリン、メタニル酸、スルファニル酸、ナフチルアミンスルホン酸、スルホ安息香酸、スルファミン酸等のスルホン酸系の酸も用いることができる。以上に例挙したような安定剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0038】本発明の感光性組成物は、その所望の特性を損わない範囲で、さらに必要に応じて、各種顔料、特に耐熱性無機顔料、シリコーン系、アクリル系等の消泡・レベリング剤、等の他の添加剤を配合することもできる。さらにまた、必要に応じて、導電性金属粉の酸化を防止するための公知慣用の酸化防止剤や、保存時の熱的安定性を向上させるための熱重合禁止剤、焼成時における基板との結合成分としての金属酸化物、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物などの微粒子を添加することもできる。

【0039】本発明の感光性樹脂組は、前述のように導電性ペースト、ガラスベースト、蛍光体ペーストなどとして用いることができ、これらはフィルム化して使用もできるが、ペーストをそのまま使用する場合は、シリコーン印刷法、カーテンコート法、ロールコート法、バーコート法、ブレードコート法等の適宜の方法により、ガラス板、セラミックス板等の各種基板に塗布する。塗布後、熱風循環式乾燥炉、遠赤外線乾燥炉等で例えば約60～120°Cで5～40分間程度乾燥させてタックフリ

ーの塗膜を得る。その後、選択的露光、現像、焼成を行って所定の導体パターン、ガラス質誘電体パターン、蛍光体パターンを形成する。

【0040】露光工程としては、所定の露光パターンを有するネガマスクを用いた接触露光及び非接触露光が可能であるが、解像度の点からは接触露光が好ましい。露光源としては、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー光、メタルハライドランプ、ブラックランプ、無電極ランプなどが使用される。露光量としては50~1000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0041】現像工程としてはスプレー法、浸漬法等が用いられる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウムなどの金属アルカリ水溶液や、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン水溶液、特に約1.5重量%以下の濃度の希アルカリ水溶液が好適に用いられるが、組成物中のカルボキシル基含有感光性ポリマーのカルボキシル基がケン化され、未硬化部（未露光部）が除去されればよく、上記のような現像液に限定されるものではない。また、現像後に不要な現像液の除去のため、水洗や酸中和を行うことが好ましい。

【0042】焼成工程においては、現像後の基板を空気中又は窒素雰囲気下で約380~600°Cの加熱処理を行い、導体パターン、ガラス質誘電体パターン、蛍光体パターンなど所望のパターンを形成する。またこの時、焼成工程の前段階として、約300~500°Cに加熱してその温度で所定時間保持し、有機物を除去する工程を入れることが好ましい。

#### 【0043】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、「部」及び「%」とあるのは、特に断りがない限り全て重量基準である。

#### 【0044】合成例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えた三つ口フラスコに、メチルメタアクリレートを200g、メタアクリル酸を86g、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを300g仕込み、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを加え、攪拌しながら80°Cで15時間反応させた。その後、α-メチルグリシルメタアクリレート56g、トリフェニルホスフィン0.5g、重合禁止剤としてハイドロキノン0.2gを計り取り、滴下ロートで上記反応溶液に滴下し、80°Cで8時間反応させ、カルボキシル基含有感光性ポリマー（A-1）を得た。このとき得られた樹脂の酸価は93.1mgKOH/gであった。

#### 【0045】合成例2

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えた

三つ口フラスコに、メチルメタアクリレートを200g、メタアクリル酸を86g、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを300g仕込み、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを加え、攪拌しながら80°Cで15時間反応させた。その後、α-メチルグリシルメタアクリレート56g、ダイセル化学（株）製サイクロマーM101（式（2）のR<sup>3</sup>がCH<sub>2</sub>O[CO(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]、R<sup>4</sup>がCH<sub>3</sub>の化合物）10g、トリフェニルホスフィン0.5g、重合禁止剤としてハイドロキノン0.2gを計り取り、滴下ロートで上記反応溶液に滴下し、80°Cで8時間反応させ、カルボキシル基含有感光性ポリマー（A-2）を得た。このとき得られた樹脂の酸価は95mgKOH/gであった。

#### 【0046】合成例3

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えた三つ口フラスコに、t-ブチルメタアクリレートを284g、メタアクリル酸を172g、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを300g仕込み、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを加え、攪拌しながら80°Cで15時間反応させた。その後、ダイセル化学（株）製サイクロマーM100（式（2）のR<sup>3</sup>がCH<sub>2</sub>、R<sup>4</sup>がCH<sub>3</sub>の化合物）137g、トリフェニルホスフィン0.5g、重合禁止剤としてハイドロキノン0.2gを計り取り、滴下ロートで上記反応溶液に滴下し、80°Cで8時間反応させ、カルボキシル基含有感光性ポリマー（A-3）を得た。このとき得られた樹脂の酸価は110mgKOH/gであった。

#### 【0047】比較合成例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えた三つ口フラスコに、メチルメタアクリレートを250g、メタアクリル酸を43g、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを300g仕込み、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを加え、攪拌しながら80°Cで10時間反応させてカルボキシル基含有ポリマー（A'）を得た。このとき得られた樹脂（A'）の酸価は110mgKOH/gであった。

#### 【0048】実施例1~6及び比較例1、2

前記合成例にて得られた各樹脂を用い、他の成分と共に下記表1に示す組成比にて配合し、攪拌機により攪拌後、3本ロールミルにより練肉してペースト化を行い、感光性組成物を調製した。

【0049】特性試験：前記のようにペースト化した感光性組成物を、200メッシュのステンレススクリーンを用いてガラス基板上に40ミクロンの厚みで塗布し、80°Cの熱風乾燥炉で20分間乾燥させた後、ライン/スペースパターンがL/S=30/150(ミクロン)のネガフィルムを密着させ、オーク（株）製680GW露光機により紫外線を照射後、30°Cの1%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液により水圧1.5kgf/cm<sup>2</sup>で1分間現像し、水洗、乾燥した。その後、焼成炉にて450°Cで3

19

0分焼成し、さらに550°Cまで昇温し、その温度で30分間焼成して評価基板を作成し、以下の項目について評価した。

【0050】保存安定性：保存安定性は、作成したペーストを20°Cで保管し、3日間、1月間又は3月間経過した後の増粘率で評価した。

○：増粘率15%未満

△：増粘率15%～30%

×：増粘率30%以上

【0051】解像性：紫外線照射はライン幅30μm、スペース150μmのネガフィルムを使用し、200mJ/cm<sup>2</sup>で実施した。解像性の評価は、光学顕微鏡にて、ライン幅の再現性、形状、断線等を観察し、下記基準で行った。

○：全てにおいて良好である。

△：ライン幅再現性において±10μm以上の差が出て\*

組成(重畠部) 及び特性	実験例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
感光性機能	A-1	188	188	-	-	-	-	-
	A-2	-	-	185	185	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	151	151	-
	A'	-	-	-	-	-	202	202
銀粉末 <sup>**</sup>	-	450	-	450	-	450	-	450
ガラスフリット <sup>**</sup>	650	20	650	20	650	20	650	20
光重合開始剤 <sup>**</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10
希釈剤 <sup>**</sup>	55	55	55	55	55	55	55	55
消泡剤 <sup>**</sup>	3	3	3	3	3	3	3	3
安定剤 <sup>**</sup>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
保存 性 能	3日間	○	○	○	○	○	○	○
	1月間	○	○	○	○	○	△	○
	3月間	△	○	△	○	△	×	×
解像性 (露光量200mJ/cm <sup>2</sup> )	○	○	○	○	○	△	△	×
焼成 ライン形状	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
比抵抗 (×10 <sup>-4</sup> Ω・cm)	-	4.0	-	3.8	-	3.6	-	5.2
備 考	** 平均粒径が1μmの銀粉末を脂肪酸で処理したもの(脂肪酸処理は、水:イカバール1:1混合液中リード酸1重量%の溶液に銀粉400重量%を添加攪拌し、溶液を留去した後、70°Cで3時間加熱処理して行った。)							
	** PbO:70%、BaO:1.5%、SiO <sub>2</sub> :23%、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1.5%、BaO:4%の組成を有し、軟化点が522°Cであり、粉碎して平均粒径2.0μmにした非結晶性フリット							
	** 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノアミノプロパン-1-オノ							
	** ベンタエリスリトールトリアクリレート							
	** シリコーン系消泡剤:信越化学工業(株)製KS66							
** マロン酸								

## 【0054】

【発明の効果】以上のように、本発明のアルカリ現像型の感光性組成物によれば、露光の際の光硬化深度が大きいため、焼成後のパターンのよれや線幅収縮等の問題のない高精細な焼成物パターンを安定して形成することができる。また、光硬化性や解像度に優れるため、比較的に厚膜であっても高精細なパターン形成が可能であり、また同一の膜厚では同じライン/スペースパターンを形成

\*おり、形状が不規則であるが断線はない。

×：ライン幅再現性において±15μm以上の差が出ており、形状が不規則であり、断線が見られる。

【0052】焼成ライン形状：焼成ライン形状は、5°C/分の昇温速度で450°Cまで昇温し、450°Cで30分間ホールドし、有機分を焼成した後、再度5°C/分で昇温し、550°Cで30分間焼成を実施したものについて光学顕微鏡で観察した。

良好：焼成前の形状を保っている。

不良：焼成前の形状を保たず、ラインに断線、よれ等が発生している。

【0053】比抵抗：比抵抗値は、0.4cm×10cmのパターンにて抵抗値、膜厚を測定して算出した。前記各種特性についての評価結果を下記表1に併せて示す。

【表1】

※成可能な最少露光量が少なくて済み、省エネルギーの観点からも有利である。また、フォトリソグラフィー技術により容易に大面積の基板に高精細の導体パターン、ガラス質導体パターン、蛍光体パターンなどの焼成物パターンを作業性良く形成でき、しかも600°C以下の焼成工程でも充分に採用でき、歩留りの大幅な向上を実現できる。